

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-177901

[ST.10/C]:

[JP2002-177901]

出 願 人

Applicant(s):

クラレケミカル株式会社
鹿島石油株式会社
本田技研工業株式会社

REC'D 13 JUN 2003

WIPO PCT

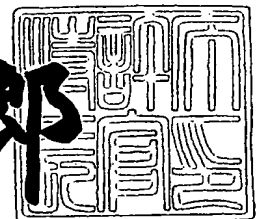
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3039496

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01611NP00

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 31/08
C01B 31/12

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 北村 隆範

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 諸富 達夫

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 小若 毅

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

 【氏名】 岩崎 秀治

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内

 【氏名】 岡田 輝弘

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 鹿島石油株式会社内

 【氏名】 河淵 祐二

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内

 【氏名】 藤野 健

【特許出願人】

 【識別番号】 390001177

【氏名又は名称】 クラレケミカル株式会社

【代表者】 佐藤 正見

【特許出願人】

【識別番号】 000181343

【氏名又は名称】 鹿島石油株式会社

【代表者】 高橋 雅博

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代表者】 吉野 浩行

【代理人】

【識別番号】 100095588

【弁理士】

【氏名又は名称】 田治米 登

【代理人】

【識別番号】 100094422

【弁理士】

【氏名又は名称】 田治米 恵子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009977

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性炭素材の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素質材料とアルカリ金属水酸化物を混合し、得られた混合物を不活性ガスの通流下で熱処理することにより活性炭素材を得る活性炭素材の製造方法において、通流する該不活性ガスを温度 300～800℃に加熱された収着用炭素材に 0.5 秒以上接触させることにより、該熱処理の際に発生したベーパー状のアルカリ金属を該収着用炭素材に収着させることを特徴とする活性炭素材の製造方法。

【請求項 2】 通流する該不活性ガスが、1.0～10.0 mm/秒の線速度を有する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 該収着用炭素材の使用量が、アルカリ金属水酸化物中の金属分の 0.1～2.0 重量倍である請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 該混合物が、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを混合した後、固体状態を保ちつつ加熱したものである請求項 1～3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】 該炭素質材料が、易黒鉛系炭素質材料である請求項 1～4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】 該易黒鉛系炭素質材料が、メソフェーズピッチ系炭素繊維である請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】 該メソフェーズピッチ系炭素繊維が、光学的異方性相を 50 体積%以上含有するピッチ系炭素繊維である請求項 6 記載の製造方法。

【請求項 8】 該アルカリ金属水酸化物が、水酸化カリウムである請求項 1～7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】 該炭素質材料及びアルカリ金属水酸化物が、粉末状である請求項 1～8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】 アルカリ金属を収着した該収着用炭素材を、水洗し、乾燥した後、アルカリ金属の収着に再使用する請求項 1～9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】 該収着用炭素材が活性炭である請求項 1～10 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性炭素材の製造方法に関する。さらに詳しくは、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物との混合物を不活性ガスの通流下で熱処理した際に発生するペーパー状のアルカリ金属を収着用炭素材で収着して、該アルカリ金属を不活性化させる活性炭素材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

活性炭素材は、触媒や触媒担体用途の他、その優れた吸着性能を利用して、空気浄化、溶剤回収、排煙脱硫・脱硝、各種産業排水の処理などの用途に広く使用されているが、近年、バックアップ電源、補助電源として注目されている電気二重層キャパシタの分極性電極の材料としても使用されている。

【0003】

ところで、従来の一般的な活性炭素材としては、木材、鋸屑、木炭、ヤシ殻、クルミ殻などの果実殻、果実種子などの植物系材料、木綿、レーヨンなどのセルロース系繊維などの天然素材などを原材料とする炭素質材料を、水蒸気、炭酸ガス、酸素ガス、燃焼排ガス、これらの混合ガスなどで賦活した活性炭や活性炭繊維が挙げられる。

【0004】

最近では、炭素質材料をアルカリ賦活することにより得られる大表面積の活性炭素材が注目されている。例えば、特開平 1-139865 号公報には、炭素繊維を不活性ガス雰囲気中、アルカリ金属水酸化物の存在下に 500℃を越える温度で処理する大表面積炭素繊維の製造方法が開示されている。

【0005】

このような大きな表面積を有する活性炭素材を電気二重層キャパシタの分極性電極に使用すると、高い静電容量を示すことも明らかにされており、例えば、科

学と工業64 [7] (1990) 音羽、p. 331~335に、ヤシ殻チャーあるいは石油コークスと過剰の水酸化カリウムを800℃付近の不活性ガス中で熱処理し、高表面積を有する活性炭を製造することが記載されている。また、国際公開 WO 91/12203 公報には、ヤシ殻をアルカリ金属の水酸化物浴中700℃未満で熱処理した高静電容量炭素質素材が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述したような活性炭素材の製造方法は、溶融状態のアルカリ金属水酸化物中に炭素質材料を投入して製造する方式であるため、装置の腐蝕を伴う溶融状態のアルカリ金属水酸化物を取扱う危険性に加え、賦活反応で発生するペーパー状のアルカリ金属類を高温下で、発火、爆発の危険を犯して処理する必要があり、工業的实施には安全上からも重大な問題を包含している。

【0007】

賦活反応で発生するペーパー状のアルカリ金属類の取り扱いに関し、エクステンデッド アブストラクト プログラム ビエンナーレ コンフィグレイション
カーボン第2巻、第678~679頁、持田ら(1999年) (Extended Abstr Program Bienn Conf Carbon, vol. 2, 678~679, Mochida et al (1999)) には、水酸化カリウムなどの賦活剤の使用量を低減させる目的で、炭素質材料としてのメソフェーズピッチ系炭素繊維をアルカリ賦活して活性炭素材を製造する際に、アルカリ賦活時の加熱により発生するペーパー状のアルカリ金属を、700℃を超える温度に加熱したメソフェーズピッチ系炭素繊維で捕捉することが提案されている。なお、捕捉されたアルカリ金属は、アルカリ金属を捕捉しているメソフェーズピッチ系炭素繊維を水と接触させることにより水酸化アルカリに再生され、賦活剤として再使用される。

【0008】

しかしながら、ペーパー状のアルカリ金属を、加熱されたメソフェーズピッチ系炭素繊維に捕集させる方法を開示する上述の先行技術には、アルカリ金属を不活性化させる条件に関する開示がないという問題があった。アルカリ金属が不活

性化されていない場合は、発火、爆発の危険は依然として解消されない。

【0009】

従って、本発明の目的は、炭素質材料をアルカリ賦活して活性炭素材を製造する方法において、発生するペーパー状のアルカリ金属を、発火、爆発の危険を回避して安全に処理することのできる工業的に有利な活性炭素材の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ね、ペーパー状のアルカリ金属を不活性化させるには、「アルカリ金属を捕捉するための収着用炭素材の温度」及び「ペーパー状のアルカリ金属のキャリアとなる不活性ガスと収着用炭素材との接触時間」が密接に関係することを見出し、本発明に至った。

【0011】

即ち、本発明は、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物を混合し、得られた混合物を不活性ガスの通流下で熱処理することにより活性炭素材を得る活性炭素材の製造方法において、通流する該不活性ガスを温度300～800℃に加熱された収着用炭素材に0.5秒以上接触させることにより、該熱処理の際に発生したペーパー状のアルカリ金属を該収着用炭素材に収着させることを特徴とする活性炭素材の製造方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物を混合し、得られた混合物を不活性ガスの通流下で熱処理することにより活性炭素材を得る活性炭素材の製造方法である。本発明においては、通流する不活性ガスを、温度300～800℃に加熱された収着用炭素材に0.5秒以上接触させることにより、賦活のための熱処理の際に発生したペーパー状のアルカリ金属を収着用炭素材に収着させ、不活性化している。ここで、アルカリ金属が収着用炭素材に収着させられた結果として不活性化する理由は、収着用炭素材の活性サイト（水酸基、カルボキシル基、芳香環の水素等の官能基）にアルカリ金属が反応して、1価のアルカリ金属種と

して固定されるためであると推測されるが、本発明の製造方法によれば、ペーパー状のアルカリ金属の発火、爆発の危険を回避して安全に且つ工業的に有利に活性炭素材を製造することができる。なお、ペーパー状のアルカリ金属には、アルカリ金属の蒸気だけでなく、アルカリ金属の微少液滴も含まれる。

【0013】

まず、本発明の製造方法において使用する原材料について説明する。

【0014】

本発明に使用される炭素質材料の原材料としては、賦活することによって活性炭を形成するものであればとくに制限はなく、植物系、鉱物系、天然素材及び合成素材などから広く選択することができる。具体的には、植物系の原材料として、木材、木炭、ヤシ殻などの果実殻が挙げられ、鉱物系の原材料として、石油系及び／又は石炭系ピッチ、コークス等が挙げられ、天然素材原材料として、木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、ビスコースレーヨンなどの再生繊維、アセテート、トリアセテートなどの半合成繊維等が挙げられ、そして合成素材原材料として、ナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニルアルコール系、アクリルなどのポリアクリロニトリル系、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、ポリウレタン、フェノール系樹脂、塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。

【0015】

以上のような原材料から得られる好ましい炭素質材料としては、ピッチ系、アクリロニトリル系などの易黒鉛系炭素質材料が挙げられ、中でもメソフェーズピッチ系炭素繊維が好ましく挙げられる。特に、メソフェーズピッチ系炭素繊維としては、導電性に優れる点から光学的異方性相を50体積%以上、好ましくは80体積%以上含有するピッチ系炭素繊維が好ましい。

【0016】

炭素質材料の形状は限定されるものではなく、粒状、微粉状、繊維状、シート状など種種の形状のものを使用することができる。

【0017】

繊維状又はシート状の炭素質材料の原材料としては、木綿などの天然セルロー

ス繊維、ビスコースレーヨン、ポリノジックレーヨンなどの再生セルロース繊維、パルプ繊維、ポリビニルアルコール繊維、エチレンビニルアルコール繊維、フェノール繊維などの合成繊維などの織布又は不織布、フィルム、フェルト、シート状物等が挙げられる。

【0018】

本発明において、炭素質材料は好ましくは粉碎して使用されるが、アルカリ金属水酸化物とよく混合し、後述する賦活処理を有効に進めるため、長軸方向の最大長さが $500\mu\text{m}$ 以下のものを使用することが好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下のものを使用することがより好ましい。長軸方向の最大長さは、例えば、無作為に抽出した炭素質材料の粉碎物を電子顕微鏡写真を観察することによって確認することができる。粉碎はコーンクラッシャー、ダブルロールクラッシャー、ディスククラッシャー、ロータリークラッシャー、ボールミル、遠心ローラミル、リングロールミル、遠心ボールミルなど公知の粉碎機で行うことができる。

【0019】

本発明に使用されるアルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどの粒状物、又はこれらの混合物が挙げられるが、静電容量の大きな炭素質材料を得るには、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムを使用するのが好ましい。これらのアルカリ金属水酸化物は、一般に市販されているものを使用することが可能である。

【0020】

含水量という見地から、このようなアルカリ金属水酸化物としては、1～20重量%のものが好ましく、取扱いのし易さの点から1～10重量%のものがより好ましい。

【0021】

本発明において、アルカリ金属水酸化物は好ましくは粉碎して使用されるが、平均粒子の大きさという見地から、このようなアルカリ金属水酸化物としては、平均粒径 1mm 以下のものが好ましい。粉碎には、炭素質材料の粉碎の際に使用したものと同様の粉碎機を使用することができる。特に、アルカリ金属水酸化物が塊状物である場合は、前記のような粉碎機により粉碎して粒状とすればよい。

なお、本発明において、粒状とは、球状、破碎状、粉状などの細粒状態のもの一般を広く意味する。

【0022】

本発明の製造方法においては、まず、以上説明した炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを混合する。ここで固体状態とは、混合物が固体状態となっていることを意味する。この混合処理時に用いる混合機としては、特に限定されるものではなく、公知の回転容器型混合機や固定容器型混合機などが用いられるが、均一な混合が得られる点で回転容器型混合機を用いるのがよい。

【0023】

混合処理は、通常、アルカリ金属水酸化物が吸湿性であるので、乾燥空気や乾燥窒素などの雰囲気下で吸湿を避けて実施するのが望ましい。混合機の材質は腐食をできるだけ低減させる点からニッケルとするのが好ましい。

【0024】

混合処理温度は特に限定されず、通常は室温下で十分である。

【0025】

混合処理時における炭素質材料に対するアルカリ金属水酸化物の使用量は、あまり少ないと賦活処理が均一かつ十分に行われないうことにより目的とする炭素質材料の性質にばらつきが生じることがあり、また、逆に多すぎる場合には、経済的でないだけでなく、賦活が進行しすぎることがあるので、重量割合で炭素質材料1に対して1以上、好ましくは炭素質材料1に対して1.2～4、さらに好ましくは炭素質材料1に対して1.3～3で実施するのがよい。

【0026】

なお、得られた、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物との混合物に対しては、そのまま、後述する賦活処理としての熱処理を施してもよいが、熱処理に先立ち、その固体状態を保ちつつ造粒し（好ましくは球状に造粒し）、脱水しておくことが好ましい。

【0027】

ここで、造粒処理時の温度は、混合物の固体状態が保たれることを前提として、80℃以上で行うことが好ましい。より好ましい造粒処理条件としては、造粒

処理圧力0.01～300 Torrの減圧下、造粒処理温度120～140℃という条件が挙げられる。このような造粒処理温度に到達するまでの昇温速度は限定されないが、0.1～10℃/分程度で実施すればよい。また、造粒処理は、窒素などの不活性ガスの雰囲気下で行ってもよい。

【0028】

造粒処理時に用いる混合機としては、公知の造粒装置を使用することができ、例えば、ダブルコーン型混合機等で行うことができる。

【0029】

なお、造粒処理により得られる造粒物があまり大きいと、脱水斑が生じたり、混合物の内部まで十分に賦活が行われず、賦活斑が起こることがあるので、最大径50 mm以下の大きさとするのが好ましい。また、あまり小さいと、粉化して容器の壁に付着しやすくなり、容器から取り出しにくくなるので、最大径1 mm～30 mmとするのがさらに好ましい。造粒物の粒径は使用する混合機の回転により調節することができる。

【0030】

脱水処理は、造粒処理により得られた造粒物をその固体状態を保ったまま行う。これにより粒状の脱水物が得られる。脱水処理に用いる脱水装置としては、公知のものを使用でき、造粒処理で使用したものと同一混合機で実施することもできる。別の混合機を使用してもよい。

【0031】

ここで、脱水処理温度は、あまり低すぎると脱水が十分でない傾向があり、また、あまり高すぎると脱水が十分に行われないうちに賦活が起こるため、好ましくは、200℃～400℃である。より好ましい脱水処理条件としては、脱水処理圧力が0.01～10 Torrの減圧下、脱水処理温度が200℃～400℃という条件が挙げられる。

【0032】

また、脱水処理の際に脱水物の固体状態を保持するために、昇温速度を調整することが好ましい。昇温速度は、減圧度にもよるが、0.1～10℃/分が好ましく、0.2～5℃/分がより好ましい。窒素などの不活性ガスの通流下で行っ

てもよい。

【0033】

以上説明したように、混合、造粒及び脱水の各処理は全て固体状態を保ったまままで実施する。かかる処理によって、従来必須であった熔融したアルカリ金属水酸化物を取り扱うことなく、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物の混合物は全て固体状態を保ったままで賦活処理に供することができる。なお、固体状態とは、固体状態を保っている限り、混合物の表面が湿潤状態になっていてもよい。

【0034】

なお、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物の混合物として、好ましい実施態様としては、メソフェーズピッチ系炭素繊維とアルカリ金属水酸化物とを混合した後、固体状態を保って造粒、脱水したものが挙げられる。この混合物を、高温下で固体状態を保って後述する賦活処理に付すことにより装置の腐蝕が軽減され、腐蝕に起因する金属コンタミ量も減少する。

【0035】

次に、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物との混合物を、窒素、アルゴンなどの不活性ガス通流下で、バッチ又は連続で賦活処理として熱処理する。これにより活性炭素材が得られる。

【0036】

熱処理の温度（賦活温度）は、あまり高くすると活性炭素材の表面積は増大するが静電容量が小さくなる傾向があり、また、アルカリ金属水酸化物処理により発生するナトリウム、カリウム等の金属の蒸気圧が上昇し、水素やメタンの発生と相俟って危険性が著しく増大し、一方、熱処理の温度をあまり低くするとガス化して系外に除去されるべき微細な構造が十分に除去されないため、電気抵抗が大きくなることがある等の問題点が生じやすいので、好ましくは500℃～900℃、より好ましくは550℃～800℃である。

【0037】

アルカリ金属水酸化物として水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを使用する場合には、得られる活性炭素材の静電容量が各々650℃及び730℃付近で臨界的に増加するので、室温から4℃前後／分で昇温し、その後所定の処理温度に

所定時間保持する方法を採用するのが性能面から好ましい。

【0038】

本発明においては、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物との混合物を不活性ガスの通流下に熱処理するが、その際にペーパー状のアルカリ金属が生ずる。このペーパー状のアルカリ金属は、反応性に富み、発火、爆発の危険性が大きい。そのため、本発明においては、かかるペーパー状の金属をそのキャリアとして機能する不活性ガスとともに、賦活系を通流させ、収着用炭素材に収着させて不活性化させる。これにより、収着後に、収着用炭素材や活性炭素材を大気中に開放しても発火等の問題がなくなる。ここで、収着とは、吸着を含め、広く捕集、捕捉などを意味する。

【0039】

収着の際には、ペーパー状のアルカリ金属を含有する不活性ガスを、収着用炭素材に、0.5秒以上、好ましくは1.0秒以上接触させることが必要である。0.5秒未満であると、ペーパー状のアルカリ金属の収着用炭素材への収着による不活性化が不十分であり、アルカリ金属が収着用炭素材に収着されることがなく、ペーパーの主要系外へ通り抜ける傾向があるため危険である。

【0040】

また、収着の際には、収着用炭素材の温度を300～800℃、好ましくは400～700℃に設定する必要がある。300℃未満の温度では収着用炭素材によるアルカリ金属の不活性化が充分でなく、800℃を超える温度では収着用炭素材自身が賦活されて劣化し、そのため強度低下が認められることがあり、微粉化等が進み易い。

【0041】

また、収着の際には、不活性ガスの線速度を、あまり大きくするとペーパー状のアルカリ金属が収着用炭素材の表面と接触せずに吹き抜けることがあり、またあまり小さくするとペーパー状のアルカリ金属濃度が上昇し、炭素材に接触できないアルカリ金属ペーパーが残留する傾向があり危険であるので、不活性ガスの線速度は、好ましくは1.0～10.0mm/秒に設定する。

【0042】

収着の際に、ペーパー状のアルカリ金属を収着する収着用炭素材としては、活性炭、炭素繊維マット、活性炭とセラミックウールとの複合体等を例示することができるが、なかでも活性炭が好ましい。活性炭としては、ヤシ殻、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、フェノール系樹脂、メソフェーズピッチ系炭素繊維などの炭素質材料を公知の賦活方法で賦活して得られる活性炭を広く挙げることができる。活性炭の形状はとくに限定されず、粒状、微粉状、繊維状、シート状など種々の形状のものを使用することができる。活性炭は比表面積が大きく、かつアルカリ金属と反応する官能基、芳香環構造をより多く含有する活性炭が望ましい。これらの活性炭は、通常単独で使用されるが、複数種を混合して使用することもできる。

【 0 0 4 3 】

収着用炭素材の使用量は、炭素質材料の種類、形状、賦活方法、装填方法、処理温度等に依存するが、あまり少ないとアルカリ金属収着の破過点を超え、アルカリ金属との反応による不活性化が完結せず、アルカリ金属が残存し、発火等の危険が残り、またあまり多いと経済的に不利であるので、アルカリ金属水酸化物中の金属分の好ましくは0.1～2.0重量倍、より好ましくは0.2～1.0重量倍である。

【 0 0 4 4 】

賦活処理としての熱処理の終了後、アルカリ金属を収着した収着用炭素材は、水洗し乾燥することにより収着用炭素材として再使用することができる。目的とする活性炭素材を製造するための原料である炭素質材料と収着用炭素材とが同じ場合は、アルカリ金属の収着に使用した収着用炭素材を目的とする活性炭素材を得るための原材料とすることもできる。一方、収着用炭素材に収着されていたアルカリ金属は、収着用炭素材の水洗の際に、水相にアルカリ金属水酸化物として溶出するので、その水溶液からアルカリ金属水酸化物として回収できる。

【 0 0 4 5 】

また、本発明によれば、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物との混合物を直接賦活処理に持込んだ場合に見られる混合状態や熱履歴の不均一性に由来する賦活斑も防止することができ、発生するペーパー状のアルカリ金属の炭素材による不

活性化も安定な条件下に実施できる。従って、本発明は工業的に有利な活性炭素材の製造方法となる。

【 0 0 4 6 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 7 】

参考例

石油の分解残渣を熱処理して得たメトラー軟化点 285°C の光学的異方性ピッチを、幅 2 mm のスリット中に直径 0.2 mm の紡糸孔を 1000 個有するノズルを用いてメルトブロー紡糸し、不融化处理及び炭化处理してメソフェーズピッチ系炭素繊維を製造した。

【 0 0 4 8 】

実施例 1

温度計を装着した直径 400 mm 、長さ 300 mm のニッケル製外熱タイプのロータリーキルンに、参考例で作製したメソフェーズピッチ系炭素繊維を長軸方向の最大長さが $200\text{ }\mu\text{ m}$ 以下になるように粉碎したピッチ 0.7 kg 及び平均粒径 1 mm 以下に粉碎した 95% 水酸化カリウム 1.3 kg を投入し、 0.3 Torr の減圧下、 30 rpm でロータリーキルンを回転させた。メソフェーズピッチ系炭素繊維と水酸化カリウムとの混合物を、室温から $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、 100°C まで加熱した後、ロータリーキルンの回転数と減圧条件をこのまま維持しながら電源を切り、冷却し、造粒物を得た。造粒物は 10 mm 以下の大きさであった。

【 0 0 4 9 】

同一のロータリーキルンを使用し、 30 rpm で回転させながら前記造粒物を 0.3 Torr の減圧下、室温から $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 320°C まで昇温し、その温度で 1 時間保持して、脱水を行った。

【 0 0 5 0 】

賦活炉として、温度計、窒素導入口、水トラップを有するガス排出口を備え、

温度可変の賦活ゾーン（賦活ゾーン内径100mm、内容積400mL（ミリリットル））と収着剤（吸着剤）としての活性炭充填ゾーン（充填ゾーン内径28mm、内容積230mL）を有するニッケル製外熱式ロータリーキルン型電気炉を使用した。窒素通流下、賦活ゾーンに上記脱水品50gを仕込み、また充填ゾーンにヤシ殻活性炭（クラレケミカル株式会社製GG4/8）10g（充填容量20mL）を空洞部を作らないように充填した。

【0051】

窒素を300mL/分（充填ゾーンの滞留時間4.0秒、ガス線速度8.3mm/秒）で流しながら、賦活ゾーンを室温から730℃まで、また充填ゾーンを650℃まで200℃/時間の昇温速度で昇温し、所定の温度に到達後3時間保持した。その後、窒素通流下で50℃以下まで冷却し、賦活して得た活性炭素材及びアルカリ金属の吸着に用いた活性炭を取出し、0.1Nの塩酸で滴定してカリウムを求め、また、水を添加して発生する水素の定量からカリウムの残存量を求めた。なお、滴定して求められるカリウムには、金属カリウム、強アルカリ塩分及び弱アルカリ塩分が含まれ、金属カリウム及び強アルカリ塩分の飛散が問題となる。

【0052】

分析した結果、賦活して得た活性炭素材及び吸着に用いた活性炭のいずれからもカリウムの残存による水素の発生は認められず、また水トラップ中には炭酸カリウムに由来すると推定される弱アルカリ塩分が、仕込みカリウム分の0.1モル%検出されたのみであり、賦活ゾーンから飛散したカリウムは吸着剤充填ゾーンで捕捉され、不活性化されていることが分かった。

【0053】

実施例2

実施例1と同じ脱水品12gを使用し、賦活炉として、温度計、窒素導入口、水トラップを有するガス排出口を備え、賦活ゾーンと吸着剤充填ゾーンを有する内径42mmのニッケル製反応管を内蔵した電気炉を使用した。吸着剤充填ゾーンには実施例1で使用した同じヤシ殻活性炭5g（充填容量10mL）を充填し、窒素を300mL/分（充填ゾーン滞留時間2.0秒、ガス線速度3.6mm

／秒)で通流させながら、室温から賦活ゾーンは730℃、吸着剤充填ゾーンは700℃まで200℃／時間の昇温速度で昇温し、所定の温度に到達後、その温度で1時間保持した。

【0054】

その後、窒素通流下で50℃以下に冷却し、賦活品及び吸着用活性炭を取出した。0.1N塩酸による滴定で求めたカリウム及び水添加による水素発生量の定量化からカリウムの残存量を求めたところ、賦活品、吸着用活性炭のいずれから金属カリウムの残存による水素の発生は認められず、また水トラップ中には炭酸カリウムに由来すると推定される弱アルカリ分が仕込みカリウムの0.08モル%検出されたのみであり、賦活ゾーンから飛散したカリウムは吸着用活性炭ゾーンで捕捉され、安定化されていることが分かった。

【0055】

実施例3～6、比較例1～3

窒素流量、賦活ゾーン温度、吸着用活性炭ゾーン温度、吸着用活性炭の量及び種類を変更し、以外は実施例2と同様な方法により賦活操作を実施した。得られた結果を表1に示す。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

	実施例				比較例		
	3	4	5*	6	1	2	3*
窒素流量(ml/分)	120	350	200	150	500	600	900
接触時間(秒)	5.0	1.7	3.0	4.5	0.4	0.3	0.3
線速度(mm/秒)	1.4	4.2	2.4	1.8	6.0	7.2	10.8
賦活ゾーン温度(℃)	730	800	700	730	730	750	730
吸着ゾーン温度(℃)	410	700	450	700	400	500	250
水素発生の有無	無	無	無	無	有	有	有
トラップ中の強アルカリ	未検出	未検出	未検出	未検出	0.5**	0.6**	1.2**

*石炭系活性炭を使用

**仕込みアルカリに対するモル%

【 0 0 5 7 】

表 1 に示すように、吸着用活性炭と窒素ガスとの接触時間が 0.5 未満の比較例 1 ～ 3 の場合には、活性炭素材と吸着用活性炭とを水で洗浄した際に水素が生じているので、金属カリウムがそれらに活性な状態で保持されていることがわかった。特に、比較例 3 の結果から、吸着ゾーン温度が 300℃ 未満となると、不活性化されていないアルカリ金属量が増加することがわかった。

【 0 0 5 8 】

それに対し、接触時間 0.5 秒を超え、且つ吸着ゾーン温度が 300 ～ 800℃ の間にある実施例 3 ～ 6 の結果は、水素発生がなく、トラップ中に強アルカリも検出されないので、賦活処理の熱処理時に生じたペーパー状のアルカリ金属が吸着用活性炭で不活性化されていることがわかった。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、炭素質材料をアルカリ賦活して活性炭素材を製造する際に発

生するペーパー状のアルカリ金属を、発火、爆発の危険を回避して安全に処理することのできる工業的に有利な活性炭素材の製造方法が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭素質材料をアルカリ賦活して活性炭素材を製造する方法において、発生するペーパー状のアルカリ金属を、発火、爆発の危険を回避して安全に処理することのできる工業的に有利な活性炭素材の製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素質材料とアルカリ金属水酸化物を混合し、得られた混合物を不活性ガスの通流下で熱処理することにより活性炭素材を得る活性炭素材の製造方法において、通流する該不活性ガスを温度 3 0 0 ～ 8 0 0 ℃ に加熱された収着用炭素材に 0. 5 秒以上接触させることにより、該熱処理の際に発生したペーパー状のアルカリ金属を該収着用炭素材に収着させる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-177901
受付番号	50200887955
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月19日
【特許出願人】	
【識別番号】	390001177
【住所又は居所】	岡山県備前市鶴海4342
【氏名又は名称】	クラレケミカル株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000181343
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
【氏名又は名称】	鹿島石油株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000005326
【住所又は居所】	東京都港区南青山二丁目1番1号
【氏名又は名称】	本田技研工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100095588
【住所又は居所】	神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所
【氏名又は名称】	田治米 登
【代理人】	
【識別番号】	100094422
【住所又は居所】	神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所
【氏名又は名称】	田治米 恵子

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390001177]

1. 変更年月日	1990年 9月26日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県備前市鶴海4342
氏 名	クラレケミカル株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000181343]

1. 変更年月日	2001年 1月16日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
氏 名	鹿島石油株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名	本田技研工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.